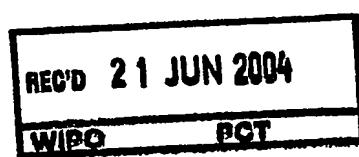


PCT/IB 04 / 02102

(21.06.04)



REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL  
Ministério do Desenvolvimento, da Indústria e Comércio Exterior.  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial  
Diretoria de Patentes

CÓPIA OFICIAL

PARA EFEITO DE REIVINDICAÇÃO DE PRIORIDADE

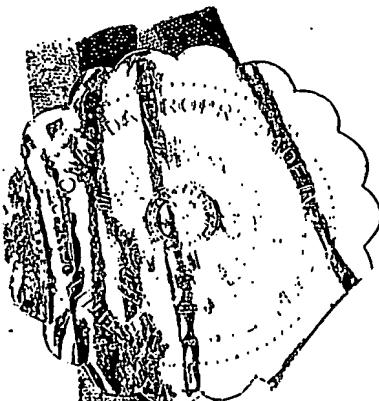
O documento anexo é a cópia fiel de um  
Pedido de Patente de Invenção  
Regularmente depositado no Instituto  
Nacional da Propriedade Industrial, sob  
Número PI 0302326-5 de 03/06/2003.

**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Rio de Janeiro, 29 de Abril de 2004.

GLORIA REGINA COSTA  
Chefe do NUCAD  
Mat. 00449119



BEST AVAILABLE COPY

MAP - RJ SEDE

Protocolo 3 JUN 15 50 2000 005610

Número (21)

DEPÓ:



**DEPÓSITO**

Pedido de Patente ou de  
Certificado de Adição

PI0302326-5

depósito / /

Espaço reservado para etiqueta (número e data de depósito).

**Ao Instituto Nacional da Propriedade Industrial:**

O requerente solicita a concessão de uma patente na natureza e nas condições abaixo indicadas:

**1. Depositante (71):**

1.1 Nome: PETROLEO BRASILEIRO S.A. - PETROBRAS

1.2 Qualificação: INDUSTRIA

1.3 CNPJ/CPF 33.000.167/0819-42

1.4 Endereço completo: Av. República do Chile, 65 Centro Rio de Janeiro RJ BRASIL

1.5 Telefone: 3865-6108

continua em folha anexa

FAX: 3865-6794

**2. Natureza:**

2.1 Invenção  2.1.1 Certificado de Adição  2.2 Modelo de Utilidade

Escreva, obrigatoriamente e por extenso, a Natureza desejada: INVENÇÃO

**3. Título da Invenção, do Modelo de Utilidade ou do Certificado de Adição (54):**

PROCESSO DE CRAQUEAMENTO CATALÍTICO FLUIDO DE CARGAS MISTAS DE HIDROCARBONETOS DE  
DIFERENTES ORIGENS

continua em folha anexa

**4. Pedido de Divisão do pedido nº:**

, de / /

**5. Prioridade Interna - O depositante reivindica a seguinte prioridade:**

Nº de depósito

Data de Depósito / /

(66)

**6. Prioridade - O depositante reivindica a(s) seguinte(s) prioridade(s):**

País ou organização de origem	Número do depósito	Data do depósito
		/ /
		/ /
		/ /

continua em folha anexa

**Inventor (72):**

) Assinale aqui se o(s) mesmo(s) requer(em) a não divulgação de seu(s) nome(s)  
(art. 6º § 4º da LPI e item 1.1 do Ato Normativo nº 127/97)

1. Nome: CLAUDIA MARIA DE LACERDA ALVARENGA BAPTISTA

2. Qualificação: ENGENHEIRA QUÍMICA  
RUA AMARAL, 47 APT. 201 RIO DE JANEIRO RJ BRASIL

3. Endereço:

4. CEP: 7.5 Telefone 598-6676

continua em folha anexa

8. Declaração na forma do item 3.2 do Ato Normativo nº 127/97:

em anexo

9. Declaração de divulgação anterior não prejudicial (Período de graça):

Part. 12 da LPI e item 2 do ato Normativo nº 127/97:

em anexo

10. Procurador (74):

10.1 Nome e CPF/CGC: ANTÔNIO CLÁUDIO CORREA MEYER SANT'ANNA

V  
098.506.001-87

10.2 Endereço CIDADE UNIVERSITÁRIA, QUADRA 7, ILHA DO FUNDÃO RIO  
DE JANEIRO RJ

10.3 CEP: 21949-900

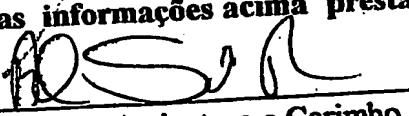
10.4 Telefone 3865-6023

11. Documentos anexados (assinale e indique também o número de folhas):  
(Deverá ser indicado o nº total de somente uma das vias de cada documento)

<input checked="" type="checkbox"/>	11.1 Guia de recolhimento	1 fls.	<input checked="" type="checkbox"/>	11.5 Relatório descritivo	31 fls.
<input checked="" type="checkbox"/>	11.2 Procuração	2 fls.	<input checked="" type="checkbox"/>	11.6 Reivindicações	6 fls.
	11.3 Documentos de prioridade	0 fls.	<input checked="" type="checkbox"/>	11.7 Desenhos	2 fls.
	11.4 Doc. de contrato de trabalho	0 fls.	<input checked="" type="checkbox"/>	11.8 Resumo	1 fls.
	11.9 Outros (especificar):				0 fls.
	11.10 Total de folhas anexadas:				43 fls.

12. Declaro, sob penas da Lei, que todas as informações acima prestadas são completas  
e verdadeiras  
04/04/2003

Local e Data

  
Assinatura e Carimbo  
ANTÔNIO CLAUDIO C. M. SANT'ANNA  
Gerente de Propriedade Intelectual  
Petrobras S.A. - PETROBRAS

Formulário 1.01 - Depósito de Pedido de Patente ou de Certificado de Adição (folha 2/2)

**ANEXO DE INVENTORES**

**Titulo: PROCESSO DE CRAQUEAMENTO CATALÍTICO FLUIDO DE CARGAS MISTAS DE**

**Página : 1**

Nome: HENRIQUE SOARES CERQUEIRA

Qualificação: ENGENHEIRO QUÍMICO

Endereço: RUA DAS LARANJEIRAS, 585, AP. 703 COSME VELHO RIO DE JANEIRO RJ BRASIL

Cep: 22240-002

Telefone: 3865-6635

Nac: BRASILEIRA

Cpf: 009.972.307-70

Dt. Nasc.: / /

Nome: EMANUEL FREIRE SANDES

Qualificação: ENGENHEIRO

Endereço: RUA NILO PEÇANHA, 115, APT. 404 INGA NITEROI RJ BRASIL

Cep:

Telefone:

Nac: BRASILEIRA

Cpf:

Dt. Nasc.: / /

09

## PROCESSO DE CRAQUEAMENTO CATALÍTICO FLUIDO DE CARGAS MISTAS DE HIDROCARBONETOS DE DIFERENTES ORIGENS

### CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção trata de um processo de craqueamento catalítico fluido (FCC) de cargas mistas de hidrocarbonetos de diferentes origens visando à maximização de frações leves como GLP. Mais especificamente, a presente invenção trata de um processo de FCC com rentabilidade aumentada para essa carga mista, onde o aumento da rentabilidade decorre da injeção segregada das cargas de hidrocarbonetos de diferentes origens com o objetivo de modificar favoravelmente as condições operacionais do "riser", sem alteração da temperatura de saída do mesmo e sem alteração significativa da circulação total de catalisador. O aumento de rentabilidade está associado a um aumento na conversão de fundos com conseqüente aumento na soma dos rendimentos a produtos nobres, principalmente GLP.

A segregação envolve a injeção de uma das correntes que compõem a carga mista de hidrocarbonetos de diferentes origens em pelo menos um ponto do "riser" superior ao da injeção convencional em condições otimizadas. A corrente a ser injetada no pelo menos um ponto superior do "riser" deve apresentar diferenças significativas nas propriedades químicas que afetam a craqueabilidade dessa corrente em relação à carga injetada no início da seção reativa do "riser". A corrente injetada no pelo menos um ponto superior deve ser proveniente de um processo térmico ou de separação física, apresentar uma maior seletividade à formação de coque em relação à corrente injetada no início da seção reativa do "riser", ser mais refratária ao craqueamento e possuir um maior teor de contaminantes. A injeção de ambas as cargas no "riser" deve ocorrer através do uso de uma pluralidade de injetores de óleo de alta eficiência. O ponto de injeção no

"riser" da carga de menor craqueabilidade será definido de acordo com as propriedades das cargas envolvidas, visando obter a máxima produção de GLP possível, mantida constante a temperatura de saída do "riser".

## FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

5 O craqueamento catalítico fluido (FCC), é efetuado pelo contato dos hidrocarbonetos em uma zona de reação tubular ou "riser" com um catalisador constituído de material particulado fino. As cargas mais comumente submetidas ao processo de FCC são, em geral, aquelas correntes de refinarias de petróleo provenientes de cortes laterais de torres  
 10 de vácuo, denominadas gasóleo pesado de vácuo (GOPDD), ou mais pesadas que a anterior, provenientes do fundo de torres atmosféricas, denominadas de resíduo atmosférico (RAT), ou ainda misturas dessas correntes.

Estas correntes, com densidade tipicamente na faixa de 8° a 28°API,  
 15 devem ser submetidas a um processo químico tal como o processo de craqueamento catalítico, que altere fundamentalmente sua composição, convertendo-as em correntes de hidrocarbonetos mais leves, de maior valor econômico.

Durante a reação-de craqueamento, proporções substanciais de coque, subproduto da reação, são depositadas sobre o catalisador. O coque é um material de alto peso molecular, constituído de hidrocarbonetos que contêm, tipicamente, de 4% a 9% em peso de hidrogênio em sua composição.

O catalisador recoberto de coque, geralmente denominado "catalisador gasto" é enviado ao vaso regenerador. Na zona de regeneração, em um vaso regenerador mantido a alta temperatura, procede-se à queima do coque que se encontra depositado na superfície e nos poros do catalisador. A eliminação do coque através de combustão permite a recuperação da atividade do catalisador e libera calor em

quantidade suficiente para atender às necessidades térmicas das reações de craqueamento catalítico.

A fluidização das partículas de catalisador por correntes gasosas permite o transporte de catalisador entre a zona de reação e a zona de regeneração e vice-versa. O catalisador, além de cumprir com sua função essencial de promover a catálise das reações químicas, é também o meio de transporte de calor do regenerador para a zona de reação.

A técnica contém muitas descrições de processos de craqueamento de hidrocarbonetos em uma corrente fluidizada de catalisador, com transporte de catalisador entre a zona de reação e a zona de regeneração, e queima de coque no regenerador.

Apesar da longa existência de processos de FCC, procuram-se continuamente, técnicas que possam aperfeiçoar o processo, aumentando a produção de derivados de maior valor agregado, tais como gasolina e GLP. De modo geral, pode-se dizer que o objetivo principal dos processos de FCC é a maximização da produção desses derivados de maior valor.

A maximização desses derivados é obtida basicamente, de duas maneiras. Uma, pelo aumento da assim chamada "conversão", que corresponde à redução da produção de produtos pesados como o óleo clarificado e o óleo leve de reciclo. Outra, pela redução dos rendimentos de coque e gás combustível, ou seja, pela menor "seletividade" a esses produtos.

A menor produção desses dois últimos produtos, aumentando a seletividade do processo a esses derivados, tem como consequências benéficas adicionais, a utilização de menores sopradores de ar e compressores de gás úmido, máquinas de grande porte e de grande consumo de energia, em geral limitantes da capacidade das UFCC. Além disso, é economicamente interessante promover o aumento dos produtos de maior valor agregado como a gasolina e o GLP.

Um aspecto importante a considerar é o possível interesse ou necessidade de aumentar a produção de GLP conforme a necessidade do refinador.

É de conhecimento dos especialistas que um aspecto importante do processo é o contato inicial do catalisador com a carga, que tem uma influência decisiva sobre a conversão e a seletividade do processo em gerar produtos nobres. No processo de FCC, a carga de hidrocarbonetos pré-aquecida é injetada próximo à base de uma zona de conversão ou "riser", onde entra em contato com o fluxo de catalisador regenerado, do qual recebe calor em quantidade suficiente para vaporizá-la e suprir a demanda das reações endotérmicas que predominam no processo.

Após o "riser", que é um tubo vertical alongado, cujas dimensões, em unidades industriais, são de cerca de 0,5m a 2,0m de diâmetro, por 25m a 40m de altura, onde ocorrem reações químicas, o catalisador gasto, com coque depositado em sua superfície e poros, é separado dos produtos da reação e enviado ao regenerador para queima do coque a fim de ter a atividade restaurada e gerar o calor que, transferido pelo catalisador para o "riser", será utilizado pelo processo.

As condições existentes no ponto de introdução da carga no "riser" são determinantes quanto aos produtos que se formam na reação. Nesta região ocorre a mistura inicial da carga com o catalisador regenerado, aquecimento da carga até o ponto de ebulição de seus componentes e a vaporização da maior parte desses componentes. O tempo total de residência dos hidrocarbonetos no "riser" é cerca de 2 segundos.

Para que se processem as reações de craqueamento catalítico, é necessário que a vaporização da carga na região de mistura com o catalisador ocorra rapidamente, de forma a que as moléculas dos hidrocarbonetos vaporizados possam entrar em contato com as partículas de catalisador - cujo tamanho é de cerca de 60 micra - permeando pelos

micro-poros do catalisador, e reagindo nos sítios ácidos. A não consecução desta rápida vaporização resulta no craqueamento térmico das frações líquidas da carga.

É conhecido que o craqueamento térmico favorece a formação de subprodutos tais como o coque e o gás combustível, principalmente no craqueamento de cargas residuais. O coque envenena os sítios ácidos e pode chegar a obstruir os poros do catalisador. Portanto, o craqueamento térmico na base do "riser" compete de forma indesejável com o craqueamento catalítico, objetivo do processo.

A otimização da conversão da carga requer usualmente a máxima remoção do coque do catalisador no regenerador. A combustão do coque pode ser obtida em regime de combustão parcial ou combustão total.

Na combustão parcial, os gases produzidos pela combustão do coque são constituídos principalmente de  $\text{CO}_2$ , CO e  $\text{H}_2\text{O}$  e o teor de coque no catalisador regenerado é da ordem de 0,1% a 0,3% em peso. Já na combustão total, realizada na presença de um maior excesso de oxigênio, praticamente todo o CO produzido na reação é convertido a  $\text{CO}_2$ .

A reação de oxidação do CO a  $\text{CO}_2$  é fortemente exotérmica, fazendo com que a combustão total se passe com grande liberação de calor, resultando em temperaturas de regeneração muito elevadas. Entretanto, a combustão total produz catalisador contendo menos do que 0,1% e, de preferência, menos do que 0,05% em peso de coque, sendo sob esse aspecto mais vantajosa que a combustão parcial, além de evitar o uso de uma onerosa caldeira para posterior combustão do CO.

O aumento de coque no catalisador gasto resulta em um aumento de coque em combustão no regenerador por unidade de massa de catalisador circulado. Calor é removido do regenerador em unidades convencionais de FCC no gás de combustão e principalmente na corrente de catalisador quente regenerado. Um aumento no teor de coque sobre o catalisador

micro-poros do catalisador, e reagindo nos sítios ácidos. A não consecução desta rápida vaporização resulta no craqueamento térmico das frações líquidas da carga.

É conhecido que o craqueamento térmico favorece a formação de subprodutos tais como o coque e o gás combustível, principalmente no craqueamento de cargas residuais. O coque envenena os sítios ácidos e pode chegar a obstruir os poros do catalisador. Portanto, o craqueamento térmico na base do "riser" compete de forma indesejável com o craqueamento catalítico, objetivo do processo.

A otimização da conversão da carga requer usualmente a máxima remoção do coque do catalisador no regenerador. A combustão do coque pode ser obtida em regime de combustão parcial ou combustão total.

Na combustão parcial, os gases produzidos pela combustão do coque são constituídos principalmente de  $\text{CO}_2$ , CO e  $\text{H}_2\text{O}$  e o teor de coque no catalisador regenerado é da ordem de 0,1% a 0,3% em peso. Já na combustão total, realizada na presença de um maior excesso de oxigênio, praticamente todo o CO produzido na reação é convertido a  $\text{CO}_2$ .

A reação de oxidação do CO a  $\text{CO}_2$  é fortemente exotérmica, fazendo com que a combustão total se passe com grande liberação de calor, resultando em temperaturas de regeneração muito elevadas. Entretanto, a combustão total produz catalisador contendo menos do que 0,1% e, de preferência, menos do que 0,05% em peso de coque, sendo sob esse aspecto mais vantajosa que a combustão parcial, além de evitar o uso de uma onerosa caldeira para posterior combustão do CO.

O aumento de coque no catalisador gasto resulta em um aumento de coque em combustão no regenerador por unidade de massa de catalisador circulado. Calor é removido do regenerador em unidades convencionais de FCC no gás de combustão e principalmente na corrente de catalisador quente regenerado. Um aumento no teor de coque sobre o catalisador

gasto aumenta a temperatura do catalisador regenerado e a diferença de temperatura entre o regenerador e o reator.

Portanto uma redução na vazão de catalisador regenerado para o reator, usualmente denominada taxa de circulação de catalisador, é necessária a fim de atender à demanda térmica do reator e a manter a mesma temperatura de reação. No entanto, a menor taxa de circulação de catalisador exigida pela maior diferença de temperatura entre o regenerador e o reator, resulta em redução da relação catalisador/óleo, diminuindo a conversão:

Assim, a circulação de catalisador do regenerador para o reator é definida pela demanda térmica do "riser" e pela temperatura que se estabelece no regenerador, função da produção de coque. Como o coque gerado no "riser" é afetado pela própria circulação de catalisador, conclui-se que o processo de craqueamento catalítico funciona em regime de balanço térmico, sendo, pelas razões apontadas, indesejável a operação em temperatura de regeneração muito elevada.

Via de regra, com os modernos catalisadores de FCC, as temperaturas do regenerador e, portanto, do catalisador regenerado, são mantidas abaixo de 760°C, preferencialmente abaixo de 732°C, já que a perda de atividade seria muito severa acima desse valor. Uma faixa operacional desejável é a de 685°C a 710°C. O valor inferior é ditado, principalmente, pela necessidade de garantir adequada combustão do coque.

Com o processamento de cargas cada vez mais pesadas, há uma tendência de elevar a produção de coque e a operação em combustão total exige a instalação de resfriadores de catalisador para manter a temperatura do regenerador em limites aceitáveis. Os resfriadores de catalisador, em geral, removem calor de uma corrente de catalisador proveniente do regenerador, devolvendo a esse vaso uma corrente de catalisador

substantialmente resfriada.

Quanto às características fluido-dinâmicas do "riser", onde se processam as reações de craqueamento catalítico da presente invenção, sabe-se que partículas sólidas do catalisador são arrastadas, no meio reacional, durante o contato com a carga e outros materiais vaporizados.

Esse tipos de reatores normalmente têm forma tubular onde, para reduzir a produção de produtos secundários é preciso operar dentro de um regime de fluxo hidrodinâmico, de tal forma que a velocidade superficial do gás seja alta o suficiente para provocar um fluxo de catalisador na mesma direção da carga e dos outros vapores ali existentes. Ou seja, a carga líquida e vaporizada arrasta consigo as partículas de catalisador por todo o percurso no reator tubular.

Esses regimes de fluxo são conhecidos pelos técnicos no assunto como ("fast-fluidized bed"), regime de "riser", ou, mais genericamente como regime de transporte, que são os preferidos quando se trata de sistemas de reação que requeiram reatores de fluxo contínuo.

Em geral, para uma dada área da seção transversal de um reator tubular, que é função do diâmetro do mesmo, a concentração do catalisador, num reator de leito fluidizado, decresce com o acréscimo da velocidade superficial do gás. Quanto maiores forem as velocidades superficiais do gás, maiores serão as alturas requeridas pelo reator para permitir que uma dada quantidade de carga possa contatar a quantidade requerida de catalisador. Essas maiores velocidades superficiais de gás necessitam de uma maior relação L/D ("Length/Diameter"), ou razão de aspecto ("aspect ratio") do reator que é a razão entre a altura do reator e o diâmetro do mesmo.

Vários trabalhos na literatura de patentes propõem a injeção múltipla da mesma carga em unidades de FCC.

A patente US 3.246.960 ensina um aparelho para FCC construído de

modo que a injeção da mesma carga, em vários pontos do "riser" seja feita de modo a promover uma mistura mais uniforme entre a carga e catalisador e com consequente aumento da octanagem da gasolina.

A publicação WO 0100750A1 ensina um recraqueamento de nafta, para aumento de rendimento de GLP, concomitantemente com a injeção segregada da mesma carga. A carga segregada é injetada em pelo menos duas diferentes posições acima da parte mais inferior do reator. O objetivo do processo é maximizar a produção de óleo diesel.

A patente US 4.869.807 ensina um processo para a conversão de uma carga de hidrocarbonetos não segregada em um reator de FCC em presença de catalisador zeolítico para a produção de gasolina em que a mesma carga é dividida em partes e injetada em uma pluralidade de posições ao longo do comprimento do reator de FCC, com 60 a 75 por cento em volume da carga sendo injetada na posição de injeção mais inferior e a distância entre essa posição e a posição imediatamente superior compreende pelo menos 20% do comprimento total do reator. A injeção múltipla permitiria aumentar a octanagem da gasolina.

A patente US 5.616.237 ensina a mesma tecnologia de injeção múltipla da mesma carga em diferentes pontos para ganhos em seletividade. Esta proposta reduz o tempo de contato da carga, reduzindo a conversão de fundos. É também sugerido promover um reciclo da fração não convertida para vários pontos de injeção ao longo do comprimento do "riser".

Uma outra abordagem na literatura de patentes envolve injetar uma corrente auxiliar como água ou outras frações de petróleo em um ponto acima do ponto de injeção da carga a ser craqueada com o objetivo de promover um aumento da temperatura de mistura na região de injeção de carga, visando aumentar o percentual vaporizado das cargas residuais, sem alterar a temperatura de saída do "riser".

Esta abordagem é descrita na patente US 4.818.372, que ensina um aparelho para FCC com controle de temperatura que inclui um reator ascendente ou descendente, dispositivo para introduzir a carga de hidrocarboneto sob pressão e em contato com um catalisador de craqueamento regenerado, e pelo menos um dispositivo para injetar um fluido auxiliar a jusante da zona do reator onde a carga e o catalisador entram em contato, pelo que se pretende atingir uma maior temperatura na região de mistura da carga com o catalisador. Esta patente não contempla a segregação de cargas, usando um fluido externo inerte cujo efeito principal é o resfriamento da região de injeção desse fluido, com controle de temperatura e aumento de circulação do catalisador. A este respeito vide Exemplo 1, coluna 7, linhas 55 até 60, onde é definido que a carga é a mesma carga, injetada uma vez na base do "riser" enquanto a outra injeção é efetuada com um fluido de resfriamento, na forma de água ou um produto do próprio craqueamento. O processo proposto é dirigido para o craqueamento de uma carga residual, caracterizada por conter pelo menos 10% de uma fração com temperatura de ebulação superior a 500°C. O objetivo buscado ao se aumentar a temperatura de mistura é garantir a vaporização das frações mais pesadas, e ao mesmo tempo promover um choque térmico nas mesmas, visando inicialmente converter as maiores moléculas em compostos mais leves, capazes de vaporizar e craquear cataliticamente em uma etapa posterior. Isto é conseguido através da injeção de um fluido auxiliar acima do ponto de injeção de carga, a partir do qual as reações de craqueamento ocorrem em condições mais amenas, com temperatura de reação constante e independente da temperatura de mistura desejada. A presente invenção tem objetivo diferenciado e se aplica para o caso onde cargas com diferente craqueabilidade são processadas em um único "riser" ao mesmo tempo. Nestas condições, é proposto injetar a carga de menor craqueabilidade, cuja seletividade a coque e a

concentração de contaminantes são maiores, em um ponto superior do "riser", com o objetivo de aumentar a severidade das reações da carga de melhor qualidade injetada no início da seção reativa do "riser" na direção de uma maior produção de GLP, o que ocorre através do aumento localizado da circulação de catalisador regenerado e da temperatura da seção do "riser" compreendida entre as duas injeções, bem como pela menor desativação do catalisador regenerado que entra em contato com a carga de melhor qualidade no início da seção reativa do "riser", em virtude da ausência local dos contaminantes e da maior produção de coque oriunda da carga de menor craqueabilidade. O ponto de injeção da carga de menor craqueabilidade no "riser" é escolhido de forma a maximizar a produção de GLP, e depende das propriedades das diferentes cargas processadas, bem como da temperatura de reação de saída do "riser".

Outra diferença entre a presente invenção e a patente US 4.818.372 é que nesta última a circulação de catalisador total é aumentada substancialmente, como pode ser observado no Exemplo 1, na tabela da coluna 8, que atesta um aumento de circulação de 4,6 para 6,7 pela injeção de determinada vazão de água no meio do "riser". Como consequência, uma maior produção de coque será obtida, sobrepondo o soprador de ar da seção de regeneração, que normalmente apresenta pouquíssima folga para absorver qualquer aumento de produção de coque. Na presente invenção, o aumento de circulação de catalisador obtido é local, restrito ao trecho compreendido entre as injeções inferior e superior, mas não há aumento significativo da circulação de catalisador total. Na verdade, como a carga de menor craqueabilidade, e normalmente de maior seletividade a coque, é processada no "riser" em condições mais amenas de temperatura e tempo de contato, é de esperar-se que a produção de coque seja levemente reduzida. Além disto, no ponto superior de injeção, o catalisador já apresenta um considerável teor de coque depositado, fato que o torna

menos seletivo à formação de coque. Desta forma não é esperado sobrecarga do soprador de ar da seção de regeneração, e sim obtenção de uma folga. Outra desvantagem do uso da patente US 4.818.372 , é a sobrecarga do "riser", dos ciclones do reator, da linha de transferência, da fracionadora principal e dos condensadores de topo da seção de fracionamento, em ocasião da injeção particular de água adicional no "riser", exigindo redimensionamento de grande parte dos equipamentos para adequação ao processo reivindicado. Além disso, a injeção de água no "riser" representa um mau aproveitamento energético do processo de FCC, uma vez que toda energia que a mesma retira do conversor é perdida no momento de sua condensação nos resfriadores existentes no topo da fracionadora principal, sem mencionar a desvantagem adicional de aumento na geração de águas ácidas da refinaria.

Conforme ensinado na patente US 4.818.372, a injeção segregada de uma corrente externa em um ponto superior do "riser" é efetuada com o objetivo de controlar o perfil de temperatura do "riser", de modo a manter o trecho inicial do "riser" a uma temperatura relativamente mais alta sem alterar a temperatura do topo do "riser" (temperatura de reação ou TRX). Este controle também pode ser feito através de um reciclo de nafta pesada, tal como ensinado na patente US 5.087.349.

Com este mesmo objetivo, a patente US 5.389.232 ensina um reciclo de nafta pesada em pontos superiores do "riser".

E a patente US 4.764.268 sugere a injeção de uma corrente de LCO no topo do "riser" objetivando minimizar reações de sobreaquecimento de nafta.

Uma alternativa similar, ensinada na patente US 5.954.942 visa um aumento na conversão, através de um "quench" ou resfriamento rápido com uma corrente auxiliar de vapor na região superior do "riser" .

A publicação WO 93/22400 menciona a possibilidade de injeção, ao

longo do "riser", de um produto de craqueamento, tal como LCO, com o intuito de realizar um resfriamento do "riser" e consequentemente promover um aumento de circulação de catalisador e possibilitar uma melhora de desempenho de aditivos à base de ZSM-5.

5 Ao contrário das patentes US 4.818.372; 4.764.268, 5.389.232, 5.954.942, e a publicação WO 93/22400, na presente invenção, a carga injetada no pelo menos um ponto superior do "riser" não é uma corrente auxiliar externa, mas sim uma das correntes que compõem normalmente a carga da unidade de FCC. Como a introdução desta carga segregada ocorre numa temperatura igual ou superior à temperatura de carga, os ganhos observados não estão associados a um aumento de circulação total de catalisador.

10 Em relação à injeção de carga segregada em diferentes pontos do "riser", algumas publicações propõem a diferenciação das cargas em 15 função apenas do teor de nitrogênio.

Assim, a patente US 4.985.133 apresenta uma alternativa de injeção da carga de maior teor de nitrogênio total na base do "riser" e a injeção da carga menos contaminada em um bocal superior, objetivando a redução das emissões de NOx no regenerador.

20 Já a patente US 4.218.306 ensina um processo de FCC para a produção de gasolina e destilado pela combinação do craqueamento de gasóleo de destilação injetado na base de uma zona de craqueamento de um "riser" para mistura com catalisador regenerado para formar uma suspensão de catalisador a temperatura elevada, enquanto uma segunda fração de hidrocarbonetos de características de craqueamento mais difíceis é carregada em um ponto 3,05 m e 9,14 m (10 a 30 pés) acima da primeira injeção e a temperatura de saída do "riser" é limitada à faixa entre 482°C-593°C (900°F a 1100°F), preferencialmente entre 510°C-530°C (950°F-985°F). Esta patente é dirigida para aumento em rendimento em gasolina,

22

conforme explicitado inclusive na reivindicação principal. Já a presente invenção apresenta grande flexibilidade de processo e permite dirigir o maior rendimento seja para GLP somente ou para a soma de GLP e gasolina, conforme a altura do "riser" em que as cargas segregadas são injetadas e a temperatura estabelecida de saída do "riser". Além disso, ao contrário da patente US 4.218.306, a injeção da carga de menor craqueabilidade não se restringe à seção do "riser" localizada no trecho de 5 10 a 30 pés (que corresponde a 6% a 30 % da região reativa de um "riser" industrial típico) acima da injeção inferior da carga de melhor qualidade.

Na presente invenção o ponto de injeção da carga de menor craqueabilidade é definido visando obter a máxima produção de GLP possível, e depende das propriedades das cargas de diferentes origens processadas, do percentual da carga de menor craqueabilidade processado, em relação à vazão total de carga e da temperatura de reação de saída do 10 15 "riser", podendo se localizar em qualquer ponto acima da injeção da carga inferior, mas preferencialmente entre 10% e 80% da seção reativa do "riser". Como regra geral, o ponto ideal de injeção da carga de menor craqueabilidade é aquele que fornece as condições de operação ideais para maximizar a produção de GLP na seção compreendida entre as duas 20 25 injeções de carga, mas ao mesmo tempo respeita o mínimo tempo de residência requerido pela carga de menor craqueabilidade para sofrer uma conversão desejada a produtos mais leves, incluindo GLP.

Note-se também que à coluna 4, linha 3 da patente US 4.218.306, é enfatizado que a injeção no ponto superior deve ter pouco ou nenhum pré-aquecimento, caracterizando um resfriamento ou "quenching" da carga, tal resfriamento estando ausente do processo da invenção. Portanto, a aplicação do conceito da patente US 4.218.306 ao objetivo da presente invenção – produção maximizada de GLP – não produziria os resultados desejados.

A patente US 6.123.832 ensina um processo de FCC para a conversão de misturas de hidrocarbonetos com base em um fenômeno não linear que consiste no fato de que o menor rendimento em produtos nobres não se reduz linearmente, nem o rendimento em coque aumenta linearmente, com o aumento de componente pesado na carga de FCC. Isto significa que o efeito pernicioso marginal de contaminantes da carga sobre o catalisador de FCC se enfraquece com o aumento de componentes pesados. As cargas alfa e beta de diferentes qualidades são injetadas em bocais diferentes. Alternativamente diferentes "riser's podem ser usados.

5 Ainda alternativamente o "riser" é dividido em duas zonas para craqueamento separado em uma parte do "riser". Assim, o benefício ao usar pelo menos uma carga contendo um elevado CCR (Conradson Carbon Residue) provém do fato de que a carga com mais baixo CCR aumenta a conversão a um grau muito mais alto do que a perda de conversão devida à carga contendo maior CCR. As condições de diferenciação das cargas alfa e beta são: a) os valores de CCR diferem de pelo menos 2 pontos % em peso; ou b) diferem em teor de hidrogênio por pelo menos 0,2 % em peso; ou c) diferem em gravidade API por pelo menos dois pontos; ou d) diferem em teor de nitrogênio em pelo menos 50ppm; ou e) diferem em razão C/H por pelo menos 0,3; ou f) diferem em ponto médio de ebullição por pelo menos cerca de 93,3°C (200°F). A tecnologia exposta nesta patente não é clara em relação a qual carga é injetada em qual bocal ou altura do "riser", ou em qual "riser". A reivindicação indica metodologia para cálculo de possíveis misturas de cargas que poderiam dar bons resultados em produtos nobres. A injeção é não linear (reivindicação 2, coluna 9).

Outra alternativa á a injeção de uma corrente externa como álcool, éter ou gasóleo de qualidade melhor do que a carga injetada na base, conforme ensinado na patente US 5.271.826. Esta abordagem não configura uma segregação de cargas tal como proposto na presente

invenção.

Outro critério para a segregação das cargas, proposto nas patentes US 4.422.925 e US 3.617.497, consiste na diferenciação, apenas por peso molecular, propondo a aplicação de múltiplas injeções no "riser" – a carga de menor peso molecular é injetada na base – visando à maximização do rendimento em gasolina. Conforme será visto adiante no presente relatório, um único critério de diferenciação das cargas não é suficiente para obtenção dos resultados pretendidos em termos de rendimentos e produtos.

É conhecido, por outro lado, que a densidade reflete de modo muito consistente o grau de contaminação da carga, conforme relatado à pág. 132 do artigo por M.A. Torem et al. em "Development of a new coefficient to predict FCC feedstock cracking", ACS 206th National Meeting – Advances in Fluid Catalytic Cracking – 1993, Chicago, USA.

No entanto, a literatura não descreve nem sugere, de modo isolado ou combinado, um processo de FCC sem efeito sensível global de resfriamento e sem alteração significativa da taxa de circulação total de catalisador, com conversão aumentada em produtos leves como GLP e gasolina, a partir de uma carga mista A e B de hidrocarbonetos onde a carga B, é proveniente de um processo térmico ou de separação física, apresenta maior seletividade à formação de cóque em relação à corrente injetada no início da seção reativa do "riser", é mais refratária ao craqueamento e possui um maior teor de contaminantes, onde as condições de injeção da carga segregada envolvem distâncias adequadas entre os pontos de injeção no "riser" e dispersão otimizada da carga mais refratária ao craqueamento, com o objetivo principal de maximização da produção de GLP, tal processo sendo descrito e reivindicado no presente pedido.

## SUMÁRIO DA INVENÇÃO

De um modo geral, o processo da invenção de craqueamento catalítico fluido de cargas mistas de hidrocarbonetos de diferentes origens, em um reator "riser" em presença de catalisador zeolítico, sob condições

5 de craqueamento e em ausência de hidrogênio adicionado, para obtenção principalmente de produtos leves como GLP, de cargas A e B, com a carga B sendo mais refratária ao craqueamento, compreende a injeção segregada das ditas cargas A e B em pontos distintos do "riser", e onde:

a) a carga B está em proporção entre 5% e 50% em massa em relação

10 à carga total processada;

b) o ponto de injeção da carga A define o início da seção reativa do "riser";

c) a carga B é injetada em pelo menos um ponto superior do "riser" acima do ponto de injeção da carga A e apresenta, em combinação:

15 i) maior seletividade à formação de coque em relação à carga A, e

ii) maior teor de contaminantes,

e onde as condições de injeção da carga B envolvem:

i) ponto de injeção entre 10% e 80% do comprimento total da seção reativa do "riser";

20 ii) dispersão aperfeiçoada; e

iii) temperatura de injeção igual ou superior à temperatura de injeção da carga A,

ó dito processo resultando em GLP sendo recuperado em proporção superior àquela obtida se as cargas A e B fossem injetadas ambas no início 25 da seção reativa do "riser".

Assim, a presente invenção provê um processo de FCC para o craqueamento de carga mista de hidrocarbonetos de craqueabilidades diferentes com conversão maior a produtos nobres como a soma de GLP e gasolina através da modificação do perfil de temperatura do "riser".

A presente invenção provê ainda um processo de FCC para o craqueamento de carga mistas de hidrocarbonetos de craqueabilidades diferentes em que a modificação do perfil de temperatura do "riser" é obtida pela injeção de uma carga de mais difícil craqueabilidade, sob condições de temperatura e dispersão otimizadas, a uma distância entre 10% e 80% do início da seção reativa do "riser".

#### BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

A FIGURA 1 anexa ilustra em gráfico o perfil de temperatura de um "riser" de FCC onde é craqueada a carga mista A e B de hidrocarbonetos conforme a invenção. Estão ilustrados pontos que representam respectivamente a injeção da carga B a 25% da altura do "riser" e a 50% da altura do "riser".

A FIGURA 2 anexa é um gráfico de conversão vs coque, onde a linha cheia representa o caso base e a linha pontilhada, a invenção.

A FIGURA 3 anexa é um gráfico de GLP vs coque, onde a linha cheia representa o caso base e a linha pontilhada, a invenção.

#### DESCRÍÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

A presente invenção trata pois de um processo de FCC para a conversão de cargas mistas de hidrocarbonetos de diferentes origens com rendimentos elevados em produtos nobres, principalmente GLP, a conversão aumentada resultando da injeção segregada das diferentes cargas a serem processadas conforme as características de craqueabilidade e presença de contaminantes de cada carga.

A invenção se aplica a unidades de FCC específicas para processamento de cargas mistas oriundas de diferentes processos de refino, por exemplo, o gasóleo pesado de destilação direta e cargas mais refratárias, oriundas de processos térmicos ou de separação física.

Um aspecto da invenção é pois um processo de FCC para a conversão de cargas mistas de hidrocarbonetos onde a melhor

rentabilidade do processo decorre da injeção de cada uma das cargas em diferentes pontos de um "riser".

O processo pode ser aplicado a unidades de FCC que incluem reatores tubulares de fluxo ascendente (do tipo "riser") ou de fluxo descendente (do tipo "downflow").

O catalisador utilizado no desempenho do processo da invenção é de preferência um catalisador que compreende uma zeólita cristalina de alta atividade de craqueamento e tamanho de partícula fluidizável. Um catalisador preferido compreende uma zeólita Y-. Um outro catalisador preferido compreende uma zeólita ZSM-5. Ainda útil para as finalidades da invenção é o uso combinado de catalisadores que compreendem ditas zeólitas Y e ZSM-5, em qualquer proporção. Como é sabido da técnica, essa categoria de zeólitas favorece a produção de GLP. As ou as zeólitas podem estar presentes também sob forma de aditivo.

De um modo geral, o tempo de residência para o contato da carga de hidrocarboneto com o catalisador está na faixa entre 0,5 até 10 segundos ou mais, de preferência, entre 1 e 2 segundos.

Já o tempo de residência da carga A no "riser", submetido às reações de craqueamento catalítico, medido entre as injeções da carga A e a carga B, se encontra na faixa entre 0,5 e 2 segundos.

As razões catalisador/óleo estão entre 2/1 até 15/1, de preferência 6/1 até 8/1.

Os tempos de residência são determinados de modo que a carga A tenha um maior tempo de contato com a suspensão de catalisador e seja obtida uma grande quantidade de gasolina e GLP, principalmente GLP, mas respeitando o tempo requerido para o craqueamento da carga B, que pode ser reduzido através do uso de um elevado grau de dispersão da mesma.

Como em processos típicos de craqueamento catalítico fluidizado, o

processo da invenção envolve o contato da carga de hidrocarboneto com um catalisador sólido particulado em uma zona reacional sob condições tais que a carga de hidrocarboneto seja convertida em produtos desejados de menor peso molecular acompanhada da produção de hidrogênio e outros subprodutos gasosos e a deposição de coque sobre a superfície das partículas de catalisador. Esses sistemas compreendem uma zona de transporte, através da qual passam hidrocarbonetos vaporizados e catalisador sólido suspensos em ou carreados pelos vapores de hidrocarboneto, opcionalmente combinados com vapor. Produtos de reação e catalisador são descarregados da zona de transporte para uma zona de separação na qual vapores de hidrocarboneto são separados do catalisador. Durante a passagem pela zona de reação, o catalisador se desativa parcialmente, devido à deposição de coque sobre a superfície do catalisador. Este catalisador parcialmente desativado é denominado de catalisador gasto em oposição ao catalisador regenerado. O catalisador gasto é regenerado por combustão de depósitos de coque sobre o mesmo por meio de um gás oxigenado.

A regeneração do catalisador de craqueamento gasto é efetuada após separação do catalisador gasto de produtos de reação descarregados da zona de reação, inicialmente colocando em contato o catalisador gasto em uma zona de retificação; com um meio de retificação, normalmente vapor, para remover do catalisador hidrocarbonetos vaporizáveis arrastados e ocluídos. Da zona de retificação, o catalisador retificado é dirigido para uma zona de regeneração onde o catalisador gasto retificado é regenerado por queima de depósitos de coque do mesmo com auxílio de um gás oxigenado, normalmente ar. O catalisador regenerado quente resultante da zona de regeneração é então reciclado para a zona reacional em contato com carga de hidrocarboneto adicional.

O processo da invenção resulta em aumento da rentabilidade de

unidades de FCC que processam misturas de cargas.

Para uma carga ou corrente mista geralmente designada como carga A e carga B, a carga A é uma corrente tipo gasóleo, com características de craqueabilidade mais favoráveis, como uma corrente de gasóleo pesado de destilação a vácuo (GOPDD).

Já a carga B é uma corrente geralmente proveniente de um processo térmico ou de separação física como por exemplo craqueamento térmico, pirólise, coqueamento retardado, retortagem de xisto, etc. A carga B contém em geral alto teor de nitrogênio total, nitrogênio básico e/ou compostos sulfurados. Compostos aromáticos polinucleares podem igualmente estar presentes, portanto com tendência a formação de coque, além de contaminantes metálicos como níquel prejudiciais aos catalisadores de craqueamento.

A carga B pode ser formada por uma corrente única ou por uma mistura de correntes provenientes de processos térmicos ou de separação física.

A corrente ou mistura de correntes, proveniente de processos térmicos ou de separação física, normalmente mais refratárias ao craqueamento do que o gasóleo proveniente da destilação a vácuo (GOPDD) - carga convencional de unidades de FCC - é injetada em pelo menos um ponto superior à injeção principal efetuada no início da seção reativa do "riser", localizado entre 10% e 80% da altura do "riser".

Alternativamente, a injeção da carga B é efetuada em mais de um ponto superior do "riser", conforme desejado pelo refinador. Ainda alternativamente, podem ser injetadas diferentes cargas B e C em diferentes alturas do "riser".

A proporção de carga B em relação à carga A varia entre 5% e 50% em massa em relação à carga total processada.

A injeção da carga B em um ponto superior à injeção da carga A

propicia para a carga A condições localizadas de craqueamento catalítico mais severas de temperatura e circulação de catalisador, e ao mesmo tempo minimiza a desativação do catalisador regenerado por coque ou contaminantes. A combinação destas condições maximiza a produção de GLP a partir da carga A, sem aumentar significativamente a circulação total de catalisador nem alterar a temperatura de reação de saída do "riser". Como consequência não há restrições em relação ao soprador de ar da seção de regeneração, bem como não há restrições em relação aos limites metalúrgicos dos equipamentos posteriores ao "riser".

Por outro lado, o ponto de injeção da carga B deve ser aquele que, ao mesmo tempo que maximiza a produção de GLP a partir da carga A, fornece condições de reação (temperatura e tempo de residência) suficientes para obtenção de uma produção aceitável de GLP a partir do craqueamento da própria carga B. Sendo assim, o ponto ideal de injeção da carga B depende das propriedades das cargas A e B, do percentual da carga B em relação à carga total processada, e da temperatura de reação de saída do "riser".

Quanto ao sistema de controle de injeção da carga B no "riser", este pode ser completamente independente das variáveis do conversor de FCC.

Alternativamente, o sistema de controle pode ser em função da temperatura de mistura desejada na região de contato da carga A com o catalisador regenerado.

Ainda alternativamente, o sistema de controle é em função da produção de GLP obtida.

Ainda alternativamente, o sistema de controle é função de qualquer outra variável que se deseje controlar, sendo para tal utilizada qualquer lógica de controle possível.

O aumento de temperatura na região de mistura entre a carga A e o catalisador regenerado é de 10°C a 50°C , propiciado pela injeção da carga

B em um ponto do "riser" acima da injeção da carga A, e se encontra na faixa de 520°C a 650°C.

A temperatura máxima da carga B é limitada a 430°C.

De uma forma geral, é possível afirmar que, visando obter máxima produção de GLP, as seguintes premissas são válidas:

- i) quanto menor a craqueabilidade da carga B, maior o tempo requerido pela mesma para obtenção de uma conversão aceitável;
- ii) quanto maior a percentagem da carga B em relação à carga total processada, maior a severidade imposta para o craqueamento da carga A;
- iii) quanto mais distante se encontrar o ponto de injeção da carga B em relação à injeção da carga A, maior será o tempo no qual a carga A estará submetida às condições mais severas de craqueamento, favoráveis à produção de GLP;
- iv) quanto maior a temperatura de reação de saída do "riser", maior será a temperatura na qual a carga A será submetida ao craqueamento catalítico.

Normalmente, aumentos de temperatura são sempre acompanhados de aumento de produção de GLP e gasolina. Entretanto, a partir de uma determinada temperatura, normalmente localizada entre 540°C e 560 °C, dependendo do tempo de residência, a gasolina produzida sobrecraqueia para GLP, e o que se observa é um aumento substancial na produção de GLP, em detrimento da produção de gasolina.

A Figura 2 ilustra o ganho em GLP obtido em comparação com o caso base. Os dados da Figura foram obtidos injetando a carga B em proporção de 15% em relação à carga total. A carga B foi injetada a partir dos 25% da seção reativa do "riser", com temperatura de injeção 80°C superior à temperatura de injeção da carga A.

A Figura 3 ilustra, para as mesmas condições experimentais utilizadas na Figura 2, o ganho de conversão obtido com a aplicação do

processo da invenção.

Quanto maior a severidade imposta para o craqueamento catalítico da carga A, ou seja, quanto maior a temperatura de craqueamento, o tempo de residência e a circulação local de catalisador regenerado, maior será a 5 produção de GLP observada a partir da carga A.

Conforme a invenção, a temperatura de reação de saída do "riser" se encontra na faixa de 520°C a 590 °C.

Além da maximização da produção de produtos nobres, a rota catalítica intensificada pela presente invenção, fornece uma gasolina de 10 octanagem similar à do caso base, e qualidade estável. Neste ponto em particular, é essencial que a carga B tenha condições adequadas para craqueamento, com a finalidade de garantir que a gasolina e o LCO produzidos não tenham concentração de contaminantes acima do valor aceitável. É necessário haver tempo suficiente para o craqueamento da 15 carga B, de tal forma a assegurar que grande parte dos contaminantes presentes na mesma seja transferida para o coque formado sobre o catalisador gasto, ao invés de sair junto com os produtos de craqueamento. Esta é uma preocupação adicional que deve ser considerada na definição 20 do ponto de injeção da carga B no "riser", que de uma forma geral não deve ser superior a 80% da seção reativa do mesmo.

Para obter os resultados desejados do processo, tanto a carga A quanto a carga B injetada no ou nos ponto(s) superior(es) do "riser" devem estar submetidas a condições otimizadas de atomização (dispersão), essas condições envolvendo, por exemplo, o uso de dispersores de carga de alta eficiência, uma relação ótima fluido dispersante/óleo, temperatura de injeção ou combinação destas condições.

Um dispersor de alta eficiência útil no processo da invenção é o dispersor descrito no pedido PI 9905840 da Requerente. Entretanto outros dispersores comerciais podem igualmente ser usados, desde que em

condições otimizadas.

O conceito da presente invenção compreende o aumento da temperatura na seção do "riser" compreendida entre o ponto de injeção da carga A no início da seção reativa do "riser" e o ponto superior de injeção da carga B do "riser", acarretando neste trecho uma grande conversão da carga A, favorecendo o rendimento da soma de GLP e gasolina em peso.

Isto porque, ao contrário do caso base em que as cargas A e B são craqueadas misturadas, o craqueamento inicial da carga A separada e pelo menos 5% em massa da carga B injetada no pelo menos um ponto superior do "riser" faz com que haja um aumento da temperatura e um aumento de circulação local de catalisador na seção do "riser" compreendida entre o ponto de injeção convencional e o ponto de injeção da carga B.

No trecho subsequente, compreendido entre o ponto de injeção superior e o topo do "riser", a carga B mais refratária, proveniente de um processo térmico ou de separação física, sofre reações de craqueamento térmico e catalítico, sem aumentar significativamente o teor de coque depositado no catalisador, uma vez que o catalisador coqueado é menos seletivo a coque.

A localização do pelo menos um ponto superior deve ser selecionada de forma que a redução do tempo de contato possa ser parcialmente compensada pela otimização da condição de atomização da carga B proveniente de processo térmico ou de separação física.

Note-se que, contrariamente ao que é ensinado no estado da técnica, na presente invenção a fração da carga injetada no pelo menos um ponto superior em relação à base do "riser" não tem por objetivo promover um resfriamento ("quenching") nem controlar a temperatura do trecho superior a jusante do ponto de injeção.

Além disso, os benefícios alcançados através da aplicação da presente invenção, não estão relacionados com um aumento de circulação

de catalisador, uma vez que a fração segregada não é uma corrente externa, podendo assumir valores de temperatura iguais ou superiores aos da temperatura da carga injetada na base do "riser", conforme será discutido em um dos exemplos a seguir no presente relatório.

5 Na presente invenção, a corrente mais refratária, proveniente de processo térmico ou de separação física, carga B, deve ser sempre injetada no pelo menos um ponto superior, ao passo que a carga A de maior craqueabilidade deve ser injetada em ponto no início da seção reativa do "riser", permitindo assim que a carga A de maior craqueabilidade entre em contato com uma suspensão de catalisador mais ativa e menos contaminada, no trecho compreendido entre o início da seção reativa e a injeção segregada da carga B, aumentando a conversão dessa carga A.

10 A fração da carga B proveniente de processo térmico ou de separação física em relação à carga total processada deve estar na faixa de 5% a 50% em massa, preferencialmente de 15% a 25% em massa.

15 A injeção das cargas A e B de diferentes origens no início da seção reativa do "riser" e no ponto superior do "riser" deve ser feita simultaneamente.

20 Ainda, a melhor rentabilidade do processo de FCC da invenção decorre de uma combinação de condições, e não somente de uma ou outra, como ensinado em algumas publicações do estado da técnica.

Assim, as pesquisas da Requerente indicaram que a carga B a ser injetada no pelo menos um ponto superior do "riser" deve ter maior teor de nitrogênio básico e contaminantes, além de condições específicas de temperatura de injeção e dispersão otimizada. Conforme citado acima, a patente US 4.985.133 ensina um único critério de diferenciação das cargas, a saber, o maior teor de nitrogênio para a carga injetada na base do "riser". Já a patente US 4.422.925 ensina a diferenciação apenas pelo peso molecular.

A presente invenção será a seguir ilustrada por Exemplos, que não devem ser considerados limitativos da mesma.

### **EXEMPLOS**

Visando demonstrar a efetividade da presente invenção, foram realizados uma série de testes em uma unidade multipropósito de FCC de propriedade da Requerente, processando cerca de 200kg/h de carga.

A caracterização das cargas empregadas é resumida na Tabela 1.

A carga A é um gasóleo de vácuo GOPDD enquanto a carga B é um gasóleo pesado proveniente de uma unidade de coqueamento retardado.

**TABELA 1**

Propriedades	Carga A	Carga B
Densidade @ 20/4°C (g.cm <sup>-3</sup> )	0,9410	0,9486
Viscosidade (cSt) @ 82,2°C	132,5	61,4
S total (ppm)	6400	5385
N total (ppm)	2880	5222
Ponto de fulgor, °C	168	114

### **EXEMPLO 1**

O Exemplo 1 mostra o efeito do ponto de injeção. Os dados obtidos, compilados nas Tabelas 2A e 2B abaixo, tornam evidente o aumento na conversão a produtos nobres ao segregar a carga B em um ponto superior à injeção convencional de carga. O caso 1 é o caso base, em que as cargas são injetadas misturadas no ponto de injeção no início da seção reativa do "riser", em proporção de 85% de gasóleo pesado de vácuo GOPDD, carga A, e 15% de gasóleo pesado de coque (GPK), carga B. O valor da temperatura de reação (TRX) é de 540°C para todos os testes.

Conforme os casos 2 e 3 das Tabelas 2A e 2B, ilustrativos do conceito da invenção, o ponto de injeção superior favorece o sobrecraqueamento da gasolina, uma vez que se observa um acréscimo

em um ponto superior, um trecho maior do "riser" opera a temperaturas mais elevadas, implicando em um aumento de conversão da carga A.

### EXEMPLO 2

O Exemplo 2, cujos resultados se encontram listados nas Tabelas 3A 5 e 3B a seguir, evidenciam a importância de otimizar as condições de dispersão do ponto de injeção superior.

O valor da temperatura de reação em todos os casos foi de 540°C.

Tanto o aumento do vapor de dispersão de 5% para 20% bem como a elevação da temperatura resultam em uma melhor dispersão, com 10 consequente aumento na conversão. Quanto maior a temperatura do óleo, menor será a sua viscosidade, e consequentemente menor será o diâmetro das gotículas formadas no processo de atomização. Como consequência, mais íntimo é o contato do óleo com o catalisador, acelerando a vaporização do óleo, minimizando as reações de craqueamento térmico, e 15 intensificando a rota catalítica. Dependendo da qualidade da carga B, conforme a utilizada no exemplo 2, um aumento de temperatura da mesma pode ser decisiva para a melhora no perfil dos rendimentos obtidos.

Assim, o caso 7 evidencia que, na presente invenção, os benefícios alcançados não só têm função do resfriamento com consequente 20 aumento da circulação de catalisador, uma vez que a relação catalisador/óleo não variou mais do que 0,5 nos casos estudados.

no GLP em detrimento da gasolina. Esta diferença é explicada pela mudança no perfil de temperatura ao longo do "riser", ilustrado na Figura 1.

TABELA 2A

Caso	Carga A	Carga B					
		Base "riser" (%)	Base "riser" (%)	25% "riser" (%)	50% "riser" (%)	Temp. (°C)	Vapor de Dispersão (%)
1	85	15	-	-	220	-	-
2	85	-	15	-	220	-	10
3	85	-	-	15	220	-	10

TABELA 2B

Caso	CTO	Rendimentos						
		Conv. (%)	GC (%)	GLP (%)	GLN (%)	LCO (%)	OD (%)	Coque (%)
1	6,5	66,8	2,8	10,7	48,3	17,0	16,2	5,0
2	6,6	67,8	3,0	12,5	47,3	17,2	15,0	5,1
3	6,4	68,4	3,2	14,1	45,9	16,5	15,0	5,2

Onde: CTO = "catalyst to oil ratio"

GC = Gás Combustível

GLN = Gasolina

LCO= "Light Cycle Oil"

OD = Óleo Desasfaltado

GLP =Gás Liquefeito de Petróleo

Os resultados indicam pois um aumento na produção de GLP com o aumento da distância do ponto de injeção superior em relação ao ponto de injeção no início da seção reativa do "riser" e com o uso de vapor de dispersão para otimizar a dispersão da carga de mais difícil craqueabilidade.

Conforme indicado na coluna correspondente da Tabela 2B, a razão catalisador/óleo CTO praticamente não varia, o que é um fator distintivo da presente invenção em relação ao estado da técnica.

A Figura 1 é um gráfico do perfil de temperatura ao longo do "riser". Este gráfico ilustra o fato de que quando a injeção segregada é efetuada

**TABELA 3 A**

Caso	Carga A	Carga B					
		base "riser" (%)	Base "riser" (%)	25% "riser" (%)	50% "riser" (%)	Temp. (°C)	Vapor de Dispersão (%)
4	85	-	15	-	220	5	38
5	85	-	15	-	220	10	
6	85	-	15	-	220	20	
7	85	-	15	-	300	10	

**TABELA 3B**

Caso	CTO	Conv. (%)	Rendimentos					
			GC (%)	GLP (%)	GLN (%)	LCO (%)	OD (%)	Coque (%)
4	6,3	67,9	3,0	11,9	48,1	16,6	15,5	4,9
5	6,6	67,8	3,0	12,5	47,3	17,2	15,0	5,1
6	6,8	68,4	3,0	12,5	47,7	17,1	14,6	5,2
7	6,3	69,6	2,8	13,5	47,8	16,7	13,7	5,4

Onde: CTO = "catalyst to oil ratio"

GC = Gás Combustível

GLN = Gasolina

LCO = "Light Cycle Oil"

OD = Óleo Desasfaltado

GLP = Gás Liquefeito de Petróleo

### EXEMPLO 3

O Exemplo 3 ilustra o efeito da segregação parcial de uma das cargas, mostrando que o processo da presente invenção não se aplica quando apesar de ainda haver diferença de craqueabilidade entre a carga injetada no bocal convencional e a carga injetada nos bocais superiores, uma fração da carga B é injetada junto com a carga A no início da seção reativa do "riser". Os resultados obtidos (caso 9) são inferiores ao do caso base onde a carga B não é segregada (caso 8). Os dados estão compilados nas Tabelas 4A e 4B abaixo. Em todos os casos, a temperatura de reação foi de 540°C. Sendo assim, apesar do efeito no perfil de

temperatura da zona de reação, a melhoria conseguida pelo conceito de segregação de cargas de diferente craqueabilidade pode ser perdida quando uma parte da carga B contamina a carga A no início da seção reativa do "riser".

TABELA 4A

Caso	Carga A		Carga B			
	Base "riser" (%)	Base "riser" (%)	25% "riser" (%)	50% "riser" (%)	Temp. (°C)	Vapor de Dispersão (%)
8	75	25	-	-	220	10
9	75	10	15	-	220	10

TABELA 4B

Caso	Rendimentos							
	CTO	Conv. (%)	GC (%)	GLP (%)	GLN (%)	LCO (%)	OD (%)	Coque (%)
8	6,7	65,2	3,0	13,2	43,7	17,7	17,1	5,3
9	6,0	64,4	3,1	10,7	45,2	18,2	17,5	5,4

Onde: CTO = "catalyst to oil ratio"

GC = Gás Combustível

GLN = Gasolina

LCO = "Light Cycle Oil"

OD = Óleo Desasfaltado

GLP = Gás Liquefeito de Petróleo

#### EXEMPLO 4

Este Exemplo ilustra que diferentemente de processos relatados na técnica, que descrevem melhorias em octanagem da gasolina produzida, a gasolina produzida conforme o processo da invenção não sofre necessariamente alteração na octanagem, com os parâmetros mais importantes sendo mantidos praticamente constantes. Este fato está ilustrado na Tabela 5 abaixo.

TABELA 5

20

Caso	%carga A base	%carga B base	%carga B 50% "riser"	MON	RON	S <sub>nafta</sub> % peso	S <sub>LCO</sub> % peso	S <sub>rédund</sub> % peso
A	85	15		80,49	96,87	0,33	1,24	1,52
B	85	-	15	80,60	96,90	0,39	1,28	1,03

Portanto, a invenção proposta é fundamentalmente diferente do que é ensinado na literatura, uma vez que propõe a injeção segregada de uma carga proveniente de um processo térmico ou de separação física, que apresenta um maior teor de contaminantes.

Além disto, a diferenciação apenas pelo teor de nitrogênio ou apenas a mudança no perfil de temperatura do "riser", não são suficientes para que se observe um aumento na conversão.

Aumentos na conversão a produtos nobres são verificados por uma combinação de condições, que incluem não somente a diferença em teor de nitrogênio da carga mista, mas também um maior teor de contaminantes, como asfaltenos, aromáticos, polinucleados e níquel, refletido na densidade da carga mais refratária ao craqueamento bem como adequada temperatura de atomização dessa carga e do grau de dispersão da mesma.

Além disso, fica claro para os especialistas que o presente processo de craqueamento apresenta uma versatilidade que permite que ao variar o ponto de injeção da carga mais refratária ao longo do "riser", seja possível mudar o perfil dos produtos leves no sentido de favorecer o rendimento de GLP ou de gasolina, conforme desejado.

## REIVINDICAÇÕES

1 - Processo de craqueamento catalítico fluido de cargas mistas de hidrocarbonetos de diferentes origens, em um reator "riser" e em presença de catalisador zeolítico, sob condições de craqueamento e em ausência de hidrogênio adicionado, para obtenção principalmente de produtos leves como GLP, ditas cargas mistas compreendendo cargas A e B, com a carga B sendo mais refratária ao craqueamento, caracterizado por que o dito processo compreende a injeção segregada das ditas cargas A e B em pontos distintos do "riser", e onde:

- 10 a) a carga B está em proporção entre 5% e 50% em massa em relação à carga A;
- b) o ponto de injeção da carga A define o início da seção reativa do "riser";

- c) a carga B é injetada em pelo menos um ponto superior do "riser", dita carga B apresentando, em combinação:
  - i) maior seletividade à formação de coque em relação à carga A; e
  - ii) maior teor de contaminantes

e onde as condições de injeção da carga B envolvem:

- i) ponto de injeção entre 10% e 80% do comprimento total do "riser";
- ii) dispersão otimizada; e
- iii) temperatura de injeção igual ou superior à temperatura de injeção da carga A,

o GLP resultante do dito processo de craqueamento sendo recuperado em proporção superior àquela obtida se as cargas A e B fossem injetadas ambas no início da seção reativa do "riser".

2 - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por que a carga A é um gasóleo pesado de destilação (GOPDD).

3 - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por que a carga B é oriunda de um processo térmico ou de separação física.

4 - Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado por que a carga B é oriunda de um processo de pirólise, coqueamento retardado, e retortagem de xisto.

5 5 - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por que os contaminantes da carga B compreendem nitrogênio total, níquel e poliaromáticos.

10 6 - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por que as condições de processo envolvem ausência de efeito sensível global de resfriamento resultante da injeção da carga B.

15 7 - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por que a carga A é injetada em um ponto no início da seção reativa do "riser" de modo a ter maior tempo de contato com a suspensão de catalisador, pelo que é aumentada a conversão em produtos nobres.

20 8 - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por que a injeção da carga B no "riser" ocorre acima do ponto de injeção da carga A no trecho compreendido entre 25% e 50% da seção reativa do "riser".

25 9 - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por que o ponto de injeção da carga B de menor craqueabilidade é definido visando obter a máxima produção de GLP possível, e depende das propriedades das cargas de diferentes origens processadas, do percentual da carga de menor craqueabilidade processado em relação à vazão total de carga e da temperatura de reação de saída do "riser".

10 - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por que o ponto ideal de injeção da carga B de menor craqueabilidade é o que fornece as condições de operação ideais para maximizar a produção de GLP na seção compreendida entre as duas injeções de carga, enquanto respeita o mínimo tempo de residência requerido pela carga B de menor craqueabilidade para sofrer uma conversão desejada a produtos mais leves, incluindo GLP.

11 - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por que a taxa de circulação de catalisador total é mantida praticamente constante durante o craqueamento das cargas A e B.

12 - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por que o aumento da temperatura na seção do "riser" compreendida entre o início da seção reativa e o ponto superior de injeção do "riser", acarreta neste trecho uma grande conversão da carga, favorecendo o rendimento da soma de GLP e gasolina em peso.

13 - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por que no trecho compreendido entre o ponto de injeção superior e o topo do "riser", a carga B sofre reações de craqueamento catalítico, sem aumentar significativamente o teor de coque depositado no catalisador.

14 - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por que a localização do pelo menos um ponto superior deve ser selecionada de forma que a redução do tempo de contato seja compensada pela otimização da condição de dispersão da carga B.

15 - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por que a mesma carga B é injetada em mais de um ponto do "riser".

16 - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por que diferentes cargas B e C são injetadas em mais de um ponto do "riser".

17 - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por que a fração segregada de carga B assume valores de temperatura iguais ou maiores do que a temperatura da carga A injetada na base do "riser".

18 - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por que a injeção das cargas A e B de diferentes origens no início da seção reativa do "riser" e no ponto superior do "riser" é feita simultaneamente.

19 - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por que o tempo de residência da carga A no "riser", submetido às reações de craqueamento catalítico, medido entre as injeções da carga A e a carga B,

se encontra na faixa entre 0,5 e 2 segundos.

20 - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por que o aumento de temperatura na região de mistura entre a carga A e o catalisador regenerado é de 10°C a 50°C, propiciado pela injeção da carga

5 B em um ponto do "riser" acima do ponto de injeção da carga A, e se encontra na faixa entre 520°C e 650°C.

21 - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por que a temperatura máxima da carga B é de 430°C.

22 - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por que a 10 temperatura de reação de saída do "riser" se encontra na faixa de 520°C a 590°C.

23 - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por que o sistema de controle de injeção da carga B no "riser" é completamente independente das variáveis do conversor de FCC.

15 24 - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por que alternativamente o sistema de controle de injeção da carga B no "riser" é em função da temperatura de mistura desejada na região de contato da carga A com o catalisador regenerado.

20 25 - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por que alternativamente o sistema de controle de injeção da carga B no "riser" é em função da produção de GLP obtida.

25 26 - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por que alternativamente o sistema de controle de injeção da carga B no "riser" é função de qualquer outra variável que se deseje controlar, sendo para tal utilizada qualquer lógica de controle conhecida.

27 - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por que o fluxo da mistura reativa catalisador/óleo é ascendente.

28 - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por que o fluxo da mistura reativa catalisador/óleo é descendente.

29 - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por que a carga A é injetada no "riser" uniformemente na seção transversal através do uso de uma pluralidade de dispersores de alta eficiência.

30 - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por que a 5 carga B é injetada no "riser" uniformemente na seção transversal através do uso de uma pluralidade de dispersores de alta eficiência.

31 - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por que o catalisador comprehende uma zeólita Y.

32 - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por que o 10 catalisador comprehende uma zeólita ZSM-5.

33 - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por que o catalisador comprehende uma combinação de zeólitas Y e ZSM-5 em qualquer proporção.

34 - Processo de acordo com as reivindicações 31, 32 e 33, caracterizado 15 por que os catalisadores zeolíticos comprehendem as zeólitas sob forma de aditivo.

35 - Processo de acordo com as reivindicações 31, 32 e 33, caracterizado por que os catalisadores zeolíticos comprehendem uma zeólita sob forma de aditivo e a outra incorporada ao catalisador de FCC.

36 - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por que o 20 rendimento aumentado em GLP decorre de serem obedecidas as seguintes condições:

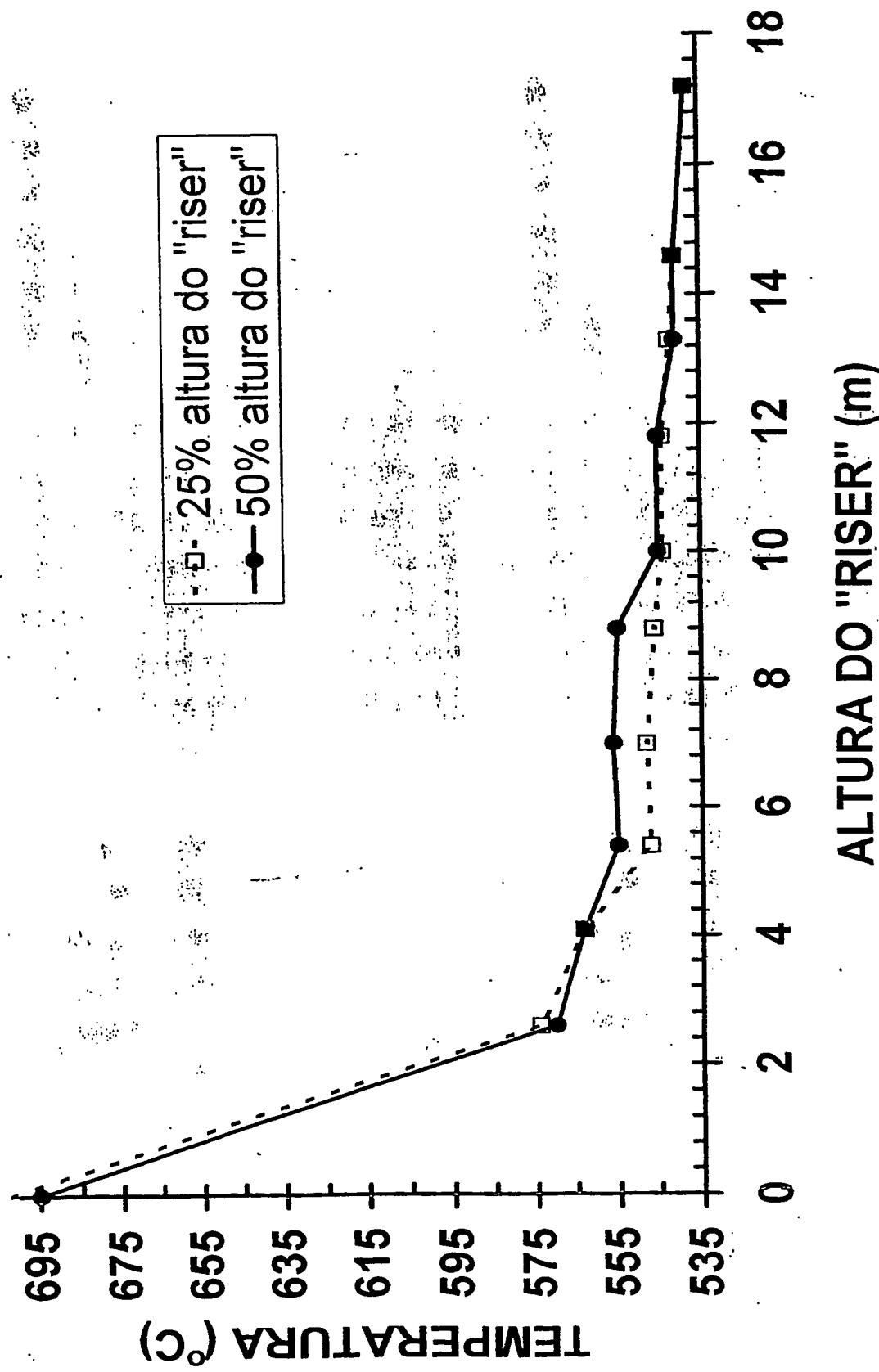
- i) quanto menor a craqueabilidade da carga B, maior o tempo requerido pela mesma para obtenção de uma conversão aceitável;
- ii) quanto maior a percentagem da carga B em relação à carga total processada, maior a severidade imposta para o craqueamento da carga A;
- iii) quanto mais distante se encontrar o ponto de injeção da carga B em relação à injeção da carga A, maior será o tempo no qual a carga A estará submetida às condições mais severas de craqueamento, favoráveis à

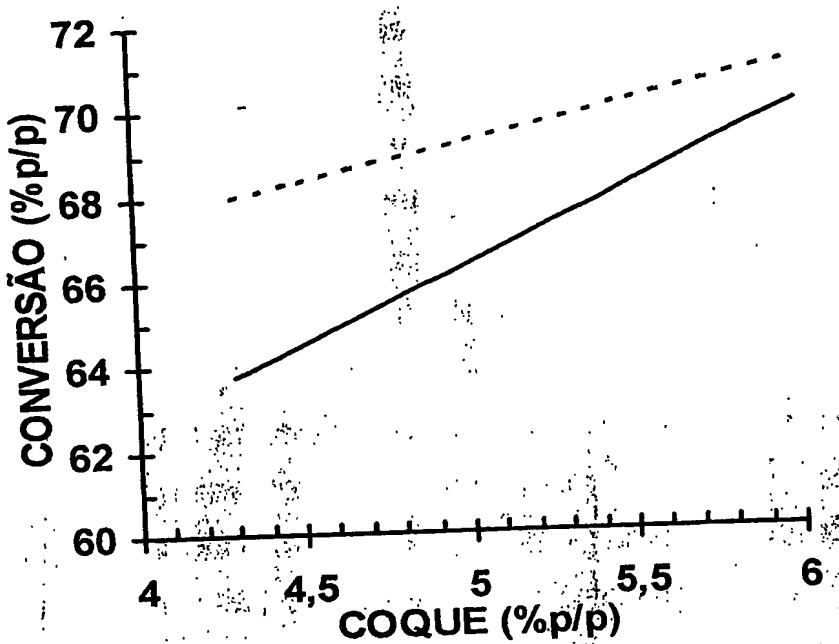
produção de GLP;

iv) quanto maior a temperatura de reação de saída do "riser", maior será a temperatura na qual a carga A será submetida ao craqueamento catalítico.

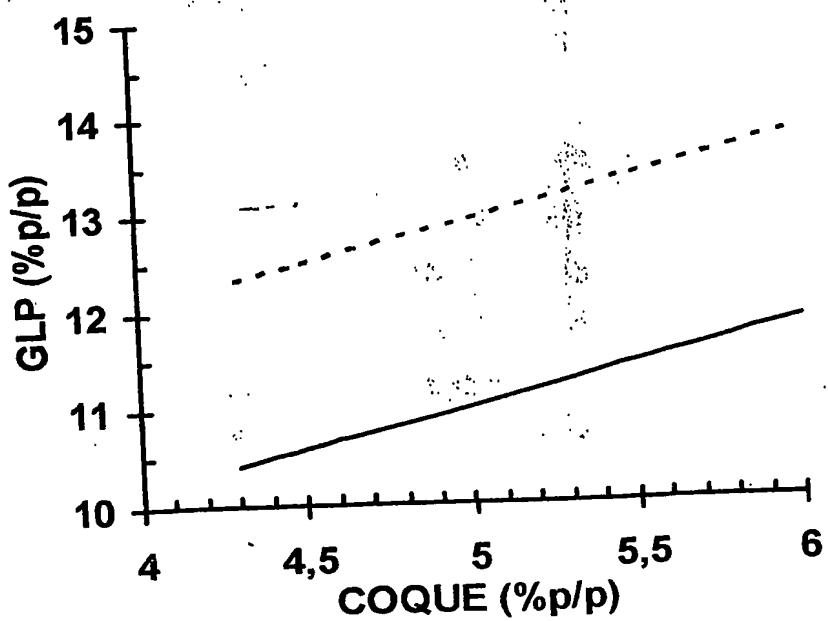
**FIGURA 1**

1/2



**FIGURA 2**

48

**FIGURA 3**

## RESUMO

### PROCESSO DE CRAQUEAMENTO CATALÍTICO FLUIDO DE CARGAS MISTAS DE HIDROCARBONETOS DE DIFERENTES ORIGENS

É descrito um processo de craqueamento catalítico fluido de cargas mistas de hidrocarbonetos de diferentes origens, como cargas A e B de características de craqueabilidade diferentes, o processo sendo dirigido especialmente para a produção de frações leves como GLP e compreendendo injetar a carga A no início da seção reativa do "riser" e a carga B, de mais difícil craqueabilidade, a uma altura entre 10% e 80% da altura do "riser", com a carga B compreendendo entre 5% e 50% em massa da carga total. O processo requer que as cargas apresentem diferenças no teor de contaminantes, dispersão aperfeiçoada das cargas A e B e temperatura de injeção da carga B igual ou superior à temperatura de injeção da carga A.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**